

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720081150568

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于静态呼吸图法的聚合物与无机微图案
制备

Fabrication of Polymeric and Inorganic Micropatterns *via*
Static Breath Figure Process

李 剑

指导教师姓名: 李磊 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩时间: 2011 年 7 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其它个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 有序多孔材料及各种制备技术	1
1.1.1 光刻蚀法	1
1.1.2 扫描电子束刻蚀技术	2
1.1.3 软刻蚀技术	3
1.1.4 自组装法	6
1.1.4.1 嵌段聚合物自组装法	6
1.1.4.2 胶体粒子刻蚀法	7
1.1.4.3 胶体晶模板法	10
1.2 呼吸图法制备有序多孔膜	12
1.2.1 呼吸图法概述	12
1.2.2 呼吸图法采用的聚合物	13
1.2.3 溶剂对呼吸图的影响	14
1.2.4 其它影响呼吸图的因素	15
1.2.5 利用机械力对孔形貌进行调控	17
1.2.6 呼吸图法的应用	17
1.3 论文的选题与设计思路	20
第二章 静态呼吸图法制备无机微图案	23
2.1 实验部分	23
2.1.1 主要化学试剂	23
2.1.2 试剂的精制	23
2.1.3 ATRP 法合成 PDMS- <i>b</i> -PS	23
2.1.3.1 PDMS-Br 的合成	23
2.1.3.2 PDMS- <i>b</i> -PS 的合成	24
2.1.4 ATRP 法合成 PS- <i>b</i> -PtBA 与水解制备 PS- <i>b</i> -PAA	24
2.1.4.1 PS-Br 的合成	24
2.1.4.2 PS- <i>b</i> -PtBA 的合成	24
2.1.4.3 PS- <i>b</i> -PAA 的制备	25

2.1.5 苯环封端 PDMS (PDMS-Ph)的合成.....	25
2.1.6 PDMS- <i>b</i> -PS 有序多孔膜的制备.....	25
2.1.7 杂化多孔膜的制备.....	26
2.1.8 无机微图案的制备.....	26
2.1.9 实验仪器.....	26
2.2 结果与讨论	27
2.2.1 PDMS- <i>b</i> -PS 的合成.....	27
2.2.1.1 PDMS-Br 的表征	27
2.2.1.2 PDMS- <i>b</i> -PS 的表征	28
2.2.2 PS- <i>b</i> -PtBA 和 PS- <i>b</i> -PAA 的合成	30
2.2.2.1 PS-Br 与 PS- <i>b</i> -PtBA 的表征	31
2.2.2.2 PS- <i>b</i> -PAA 的表征	32
2.2.3 PDMS- <i>b</i> -PS 有序多孔膜的制备与机理研究.....	34
2.2.3.1 水气氛环境下制备的 PDMS- <i>b</i> -PS 多孔膜.....	34
2.2.3.2 甲醇气氛环境下制备的 PDMS- <i>b</i> -PS 多孔膜.....	36
2.2.3.3 掺杂 PDMS 后的 PDMS- <i>b</i> -PS 多孔膜	38
2.2.3.4 不同基底上的 PDMS- <i>b</i> -PS、PS- <i>b</i> -PtBA、PS- <i>b</i> -PAA 多孔膜	41
2.2.4 无机微图案的制备.....	44
2.2.4.1 PDMS- <i>b</i> -PS 多孔膜的紫外光交联	44
2.2.4.2 SiO ₂ 微图案的制备	46
2.2.4.3 含 Ti、Fe、Co 等元素的无机微图案的制备	47
2.2.5 图案化 PDMS 的制备	50
第三章 静态呼吸图法制备羟基化 SBS 的图案	51
3.1 实验部分	51
3.1.1 主要化学试剂.....	51
3.1.2 试剂的精制.....	51
3.1.3 SBS 的硼氢化反应.....	51
3.1.4 交联剂双 (4-羟基二苯甲酮)辛酸酯的合成	51
3.1.5 静态呼吸图法制备羟基化 SBS 的多孔膜.....	52
3.1.5.1 羟基化 SBS 二维多孔膜的制备	52
3.1.5.2 羟基化 SBS 三维多孔膜的制备	52
3.1.5.3 羟基化 SBS 多孔膜的交联	52

3.1.5.4 多孔膜耐热和耐溶剂的测试	52
3.1.6 实验仪器.....	53
3.2 结果与讨论	53
3.2.1 SBS 的硼氢化反应.....	53
3.2.2 SBS 与羟基化 SBS 多孔膜的制备.....	56
3.2.3 羟基化 SBS 多孔膜的交联.....	57
3.2.3.1 羟基化 SBS 多孔膜的硫化交联	57
3.2.3.2 羟基化 SBS 与交联剂的紫外光交联	58
3.2.4 羟基化 SBS 多孔膜耐热性能的测试.....	60
3.2.4.1 羟基化 SBS 多孔膜经硫化交联后的耐热性能测试	60
3.2.4.2 羟基化 SBS 多孔膜经紫外光交联后的耐热性能测试	61
3.2.5 经交联后的羟基化 SBS 多孔膜耐溶剂性能的测试.....	62
3.2.5.1 羟基化 SBS 多孔膜经硫化交联后的耐溶剂性能测试	62
3.2.5.2 羟基化 SBS 多孔膜经紫外光交联后的耐溶剂性能测试	63
3.2.6 羟基化 SBS 三维多孔膜经硫化交联后的耐热与耐溶剂性能测试.....	63
第四章 结论	67
参 考 文 献	69
硕士期间发表的论文	85
致谢	87

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Ordered porous materials and fabricating strategies	1
1.1.1 Photolithography	1
1.1.2 Scanning electron beam lithography	2
1.1.3 Soft lithography	3
1.1.4 Self-assembling strategies.....	6
1.1.4.1 Self-assembly of block copolymers	6
1.1.4.2 Colloidal lithography	7
1.1.4.3 Colloidal crystals	10
1.2 Fabrication of ordered porous films via Breath Figure process	12
1.2.1 Introduction.....	12
1.2.2 Polymers	13
1.2.3 Solvents.....	14
1.2.4 Other factors.....	15
1.2.5 Regulation of pore morphology by mechanical force.....	17
1.2.6 Application.....	17
1.3 Purposes of this thesis	20
Chapter 2 Fabrication of inorganic micropatterns	23
2.1 Experimentals	23
2.1.1 Reagents and materials	23
2.1.2 Purification of reagents	23
2.1.3 Synthesis of PDMS- <i>b</i> -PS by ATRP	23
2.1.3.1 Synthesis of PDMS-Br.....	23
2.1.3.2 Synthesis of PDMS- <i>b</i> -PS.....	24
2.1.4 Synthesis of PS- <i>b</i> -PtBA and PS- <i>b</i> -PAA.....	24
2.1.4.1 Synthesis of PS-Br	24
2.1.4.2 Synthesis of PS- <i>b</i> -PtBA	24
2.1.4.3 Preparation of PS- <i>b</i> -PAA	25

2.1.5 Synthesis of benzene terminated PDMS.....	25
2.1.6 Fabrication of honeycomb structured PDMS- <i>b</i> -PS films	25
2.1.7 Fabrication of hybrid films	26
2.1.8 Fabrication of inorganic micropatterns	26
2.1.9 Instruments.....	26
2.2 Results and discussion	27
2.2.1 Synthesis of PDMS- <i>b</i> -PS	27
2.2.1.1 Characterization of PDMS-Br.....	27
2.2.1.2 Characterization of PDMS- <i>b</i> -PS.....	28
2.2.2 Preparation of PS- <i>b</i> -PtBA and PS- <i>b</i> -PAA	30
2.2.2.1 Characterization of PS-Br and PS- <i>b</i> -PtBA	31
2.2.2.2 Characterization of PS- <i>b</i> -PAA	32
2.2.3 Preparation of porous PDMS- <i>b</i> -PS films and formation mechanism	34
2.2.3.1 Preparation of porous PDMS- <i>b</i> -PS films.....	34
2.2.3.2 Preparation of porous PDMS- <i>b</i> -PS films under methanol vapor.....	36
2.2.3.3 Honeycomb structured PDMS- <i>b</i> -PS porous mixed with PDMS	38
2.2.3.4 Honeycomb structured films on different substrates	41
2.2.4 Preparation of inorganic micropatterns.....	44
2.2.4.1 Crosslinkage of honeycomb structured PDMS- <i>b</i> -PS.....	44
2.2.4.2 Preparation of SiO ₂ micropatterns	46
2.2.4.3 Preparation of inorganic micropatterns containing Ti, Fe, Co.....	47
2.2.5 Preparation of micropatterned PDMS.....	50
Chapter 3 Fabrication of SBS micropatterns.....	51
3.1 Experimentals	51
3.1.1 Reagents and materials	51
3.1.2 Purification of reagents	51
3.1.3 Hydroboration of SBS to SBS-OH	51
3.1.4 Synthesis of crosslinking agent.....	51
3.1.5 Preparation of honeycomb structured SBS-OH films.....	52
3.1.5.1 Preparation of 2 dimensional honeycomb structured SBS-OH films	52
3.1.5.2 Preparation of 3 dimensional honeycomb structured SBS-OH films	52
3.1.5.3 Crosslinkage of SBS-OH films	52

3.1.5.4 Thermal and solvent treatment.....	52
3.1.6 Instruments.....	53
3.2 Results and discussion.....	53
3.2.1 Hydroboration of SBS.....	53
3.2.2 Preparation of honeycomb structured SBS and SBS-OH films.....	56
3.2.3 Crosslinkage of SBS-OH films.....	57
3.2.3.1 Vulcanization of honeycomb structured SBS-OH films.....	57
3.2.3.2 Photochemical crosslinkage of structured SBS-OH films.....	58
3.2.4 Thermal treatment of honeycomb structured SBS-OH films.....	60
3.2.4.1 Thermal treatment after vulcanization.....	60
3.2.4.2 Thermal treatment after photochemical crosslinkage.....	61
3.2.5 Solvent treatment of honeycomb structured SBS-OH films.....	62
3.2.5.1 Solvent treatment after vulcanization.....	62
3.2.5.2 Solvent treatment after photochemical crosslinkage.....	63
3.2.6 Thermal and solvent treatment of 3 dimensional porous SBS-OH films	63
Chapter 4 Conclusion	67
Reference	69
Patents and articles published during postgraduate	85
Acknowledgements	87

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

近年来, 由于功能性有序多孔材料在催化、光子晶体、分离膜、生物技术等领域的应用, 越来越多的研究者开始研究功能特殊并且制备简单的有序多孔材料。呼吸图法能够简单和有效地制备蜂窝状有序多孔材料。该方法以凝结在聚合物溶液表面, 规整排列的水珠为模板制备有序的聚合物多孔膜, 其制备过程简单, 而且无需特殊的仪器和设备。以聚合物多孔膜为模板, 可以制备各种有序排列的多孔材料。

我们首先采用原子转移自由基聚合 (ATRP) 合成了嵌段聚合物聚二甲基硅氧烷-*b*-聚苯乙烯 (PDMS-*b*-PS)、聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸叔丁酯 (PS-*b*-PtBA) 以及聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸 (PS-*b*-PAA), 然后用静态呼吸图法制备了 PDMS-*b*-PS 及其掺杂无机物前驱体后的有序多孔膜, 将多孔膜交联并煅烧后, 得到了无机物的图案。通过改变 PDMS-*b*-PS 溶液的浓度, 研究了浓度与多孔膜形貌之间的关系; 以甲醇为气氛制备高度有序的多孔膜时, 发现该气氛下制备的多孔膜的孔径比水气氛下制备的多孔膜的孔径大, 并且孔的断面形貌呈“U”形; 分别将端基为羟基和苯环的 PDMS 加入 PDMS-*b*-PS 并制备多孔膜, 认为端基不同的 PDMS 能够影响多孔膜结构的有序性、孔径以及孔的形貌; 分别以玻璃片、铜片和聚四氟乙烯膜为基底制备了 PDMS-*b*-PS、PS-*b*-PtBA 和 PS-*b*-PAA 的多孔膜, 分析结果显示基底的亲水性越低, 多孔膜的孔径越大。

我们通过硼氢化反应将聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯-*b*-聚苯乙烯 (SBS) 弹性体的侧链双键转化成羟基, 然后利用静态呼吸图法制备出羟基化 SBS 的二维和三维多孔膜。多孔膜硫化交联后, 其耐热和耐溶剂性能得到了提高。将合成的交联剂双(4-羟基二苯甲酮)辛酸酯与羟基化的 SBS 按不同比例混合制备出多孔膜并进行紫外光交联, 发现交联剂加入的量越多, 多孔膜的耐热温度越高。

关键词: 呼吸图 有序结构 多孔膜

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

In the past decades, obtaining functional micro- and nano-scale patterns with easy to use and cheap techniques has been the center of interest in many different fields, such as catalytic activity, photonic crystals, separation and biological techniques. More and more scientists have attempted to fabricate materials with ordered structures as well as specific functionalities through simple fabricating process. The breath figure process is one of the most promising self-assembling strategies to fabricate patterns having an ordered two-dimensional array of holes which are replicated from condensed water droplets on the solution surface. In this thesis, therefore, we describe the preparation of highly ordered materials with honeycomb patterns by static breath figure process.

Three block copolymers, poly(dimethylsiloxane)-*block*-polystyrene (PDMS-*b*-PS), polystyrene-*block*-poly(tert-butyl acrylate) (PS-*b*-PtBA) and polystyrene-*block*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) with narrow molecular weight distributions were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP), and honeycomb-patterned films of these copolymers were fabricated through static breath figure process. It was found that the average pore size was decreased with increasing the concentration of copolymer solutions. The ceramic films with highly ordered structures were formed through cross-linking and pyrolyzing honeycomb patterned PDMS-*b*-PS films. We also fabricated highly ordered PDMS-*b*-PS film under methanol atmosphere instead of saturated relative humidity. The influences of the substrates, the properties of block copolymers on the morphology of the porous films were investigated.

A commercially available block copolymer, polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SBS), was modified by introducing hydroxy groups through hydroboration. Highly ordered porous films of modified SBS with two dimensional (2D) and three dimensional (3D) structures were fabricated through static breath figure process and cross-linked by vulcanization. The

porous films became resistant to THF and thermally stable up to 350 °C. The ordered porous films of modified SBS mixed with synthesized photo-cross-linking agent were irradiated by ultraviolet. The results show that both solvent resistance and thermal stability of the porous films were significantly improved.

Key words: breath figure; ordered structure; porous film

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 有序多孔材料及各种制备技术

近年来,由于微米、亚微米以及纳米尺度的有序结构材料在光电子器件、催化、光子晶体、分离膜、生物技术等领域具有潜在的应用价值^[1-3],越来越多的科研工作者开始从事这方面的研究。

有序多孔材料是一类在二维或三维空间内具有多孔结构并且多孔排列有序的材料,材料的组成可以是无机物或者聚合物。目前,可利用多种方法制备有序多孔材料,比如光刻蚀法^[4-9]、电子束刻蚀法^[10-12]、软刻蚀法^[13-47]以及自组装法^[48-86]等,以下简要进行介绍。

1.1.1 光刻蚀法

在现代微电子产业中,人们大规模运用光刻蚀法制备微纳米结构器件,其制备方法主要分为两种:接触法和溅射法^[4]。在接触法中,光掩膜需要与被刻蚀的膜距离很近或者完全接触。但是由于二者之间存在间隙,光通过时它们时会产生一定程度的衍射,这种衍射会影响制得图案的精度。而且光掩膜与光刻胶是相互接触的,所以在最后揭去光刻胶时,很容易破坏刻蚀上的图案,因此这种方法目前较少采用。

在光溅射刻蚀法中,光掩膜与光刻胶之间距离较大。光刻系统通过光掩膜图案化的空隙发射出平行光束,透过一系列的棱镜后将光掩膜的图案照射在光刻胶上。光刻胶是一类有机材料,其在高能量短波长光束照射下发生化学变化,溶解性发生改变,从而可以得到具有凹凸结构的图案^[5],如图 1.1 所示。

利用光刻蚀法制得图案的精度与光的波长、棱镜系统的数值孔径有关,其与光的波长成反比、与棱镜的数值孔径成正比^[6]。在实际生产中,操作者一般通过降低入射光的波长和增加棱镜的数值孔径来制备更精细的图案。例如,采用波长为 248 nm 的入射光可以制备细微结构宽度为 250 nm 的图案,当入射光的波长降至 193 nm 时,图案结构的宽度可以降低到 150 nm^[7],因此有的研究者甚至采用远紫外光来进行刻蚀^[8,9]。但是该方法只能制备二维结构的图案。

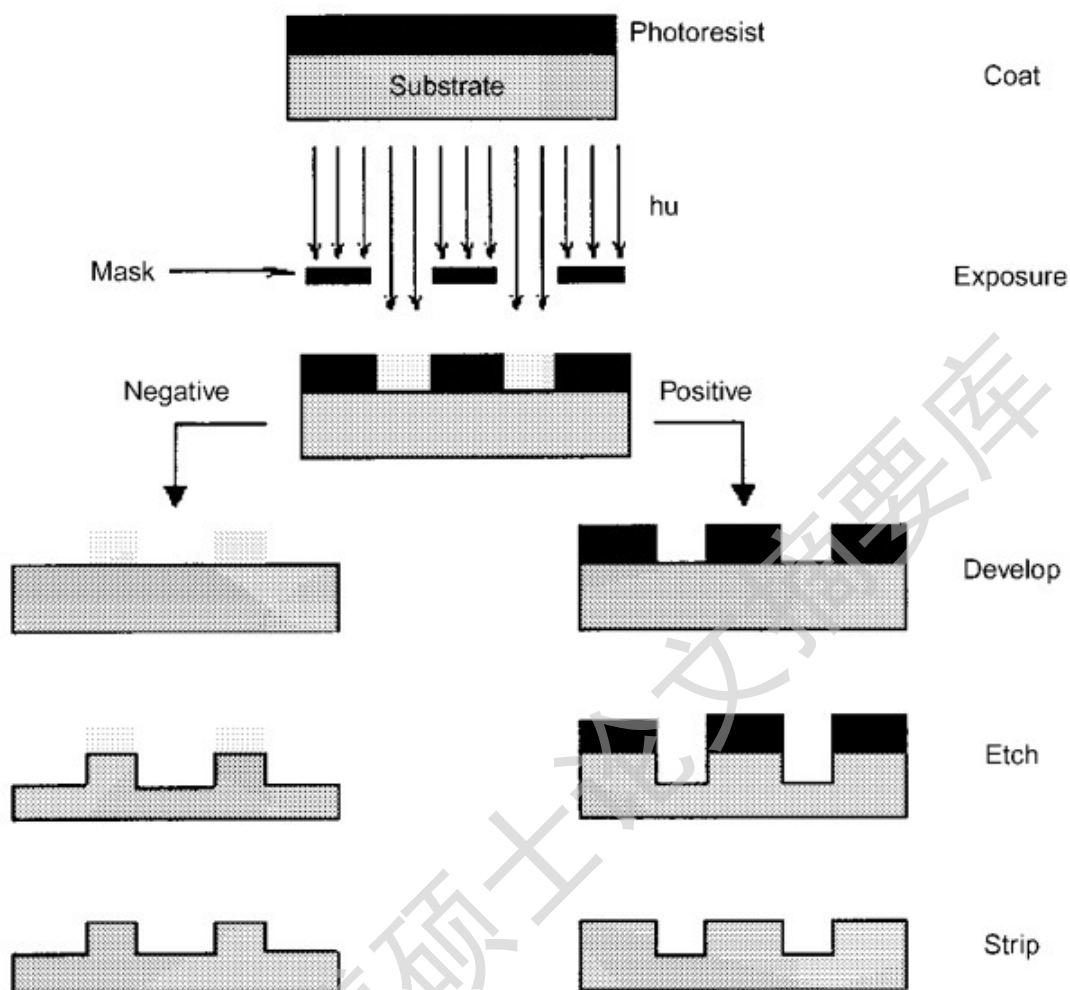


图 1.1 光刻蚀法示意图

1.1.2 扫描电子束刻蚀技术

采用光刻法制备的图案是由光掩膜决定的，所以如何得到优质的光掩膜也是研究的重点之一，扫描电子束刻蚀技术可以制备光刻法所需的光掩膜。其制备所需的时间取决于图案的尺寸和复杂程度，制备面积为 1 cm^2 、细微结构宽度为 20 nm 的图案大约需要 24 h 。与光刻蚀法相比，该方法制备速度缓慢，但是图案的精度和复杂程度更高^[10]。目前，研究人员一般采用短波、高能量的电子束来制备结构精细的图案^[4]。电子束照射在特殊材料制成的衬底表面时，衬底受电子束的作用产生化学变化。将衬底浸入特殊溶剂制成的显影液，经过照射的部分被溶解除去^[11]。

扫描电子束刻蚀技术既可制备光刻蚀法所需的光掩膜，也可制备小尺寸器件，比如制备细微结构宽度小于 100 nm 的高频砷化镓 (GaAs) 场效应晶体管和相对低容量的专用集成电路等^[12]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库